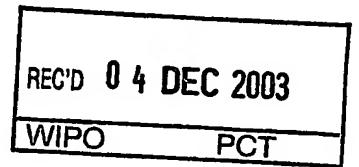


#2



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 53 930.8

Anmeldetag: 19. November 2002

Anmelder/Inhaber: Umicore AG & Co KG, Hanau/DE
(vormals: OMG AG & Co KG)

Bezeichnung: Verfahren zur Erzeugung eines wasserstoffhaltigen
Brenngases für Brennstoffzellen sowie Vorrichtung
dafür

IPC: C 01 B 3/38

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Schmidt

Schmidt G.

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Verfahren zur Erzeugung eines wasserstoffhaltigen Brenngases für Brennstoffzellen sowie Vorrichtung dafür

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Brenngasen für 5 Brennstoffzellen. Dabei wird ein wasserstoffhaltiges Brenngas durch die Reformierung von Kohlenwasserstoffen hergestellt und in weiteren Prozessschritten gereinigt. Weiterhin wird eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens beschrieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Erzeugung von wasserstoffhaltigen Brenngasen beruht auf einer mehrstufigen Reformierung von Kohlenwasserstoffen und einer 10 anschließenden Reinigung des Brenngases durch nachgeschaltete Reformatreinigungsverfahren. Diese können beispielsweise auf einer Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) oder auf einer Gastrennmembran basieren.

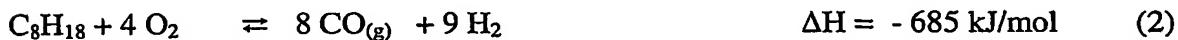
Die erfindungsgemäße Reformierung von Kohlenwasserstoffen ist zweistufig und besteht aus einer autothermen Reformierung sowie einer nachgeschalteten Dampfreformierung. In der ersten Stufe wird zunächst ein Eduktgemisch aus Kohlenwasserstoffen, Luft und Wasser oder Wasserdampf mit einem Katalysator in einer autothermen 15 Reformierung unvollständig zu einem wasserstoffreichen Gasgemisch umgesetzt. Dieses Gemisch, das noch Restanteile an Kohlenwasserstoffen enthält, wird dann in einer nachfolgenden Dampfreformierung zu einem wasserstoffreichen Brenngas reformiert. Man erhält ein Brenngas, das eine Temperatur am Reaktorausgang von 450 20 bis 650 °C aufweist und einen hohen Anteil an Wasserstoff besitzt. Die Vorrichtung zur Reformierung (der Reaktor) ist zweistufig aufgebaut, wobei in jeder Stufe ein unterschiedlicher Katalysator verwendet wird. Anschließend wird das Brenngas direkt einer weiteren Reinigung unterzogen, beispielsweise in einem Wassergas-Shift-Reaktor 25 oder durch Gastrennmembranen. Verfahren und Vorrichtung finden Verwendung zur Erzeugung von wasserstoffhaltigen Brenngasen für Brennstoffzellen, insbesondere für die mobile, aber auch für die stationäre Anwendung.

Für die Produktion von Wasserstoff können Kohlenwasserstoffe bekanntermaßen bei 30 hohen Temperaturen in der Gegenwart von Wasserdampf an einem geeigneten Katalysator zu Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid umgesetzt werden. Diese Reaktion, auch als "Dampfreformierung" (engl. "steam reforming"; abgekürzt "SR") bezeichnet, ist stark endotherm und läuft zum Beispiel nach folgender Reaktionsgleichung ab:



Charakteristisch für die Dampfreformierungsreaktion (1) ist das sogenannte Dampf/Kohlenstoff-Verhältnis S/C (Steam to Carbon ratio). In der Reaktionsgleichung (1) ist S/C gleich 1. Aufgrund der endothermen Natur dieser Reaktion muß Wärme zugeführt werden. Wird jedoch keine Wärme zugeführt (d.h. führt man die Reaktion adiabatisch), so entzieht die Reaktion die notwendige Wärme der Umgebung, so dass insgesamt eine Temperaturabsenkung des Gesamtsystems auftritt. Dieses Prinzip wird in der vorliegenden Erfindung genutzt.

Eine weitere, bekannte Möglichkeit zur Erzeugung von Wasserstoff ist die katalytische partielle Oxidation (engl. "catalytic partial oxidation", abgekürzt "CPO"). Hierbei werden die Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Sauerstoff an einem Katalysator gemäß der Reaktionsgleichung für die partielle Oxidation (2) zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff umgesetzt:



Eine wichtige Kenngröße für die partielle Oxidation ist die Luftzahl λ , die als Verhältnis aus eingesetzter Molanzahl Sauerstoff zu der für eine vollständige Oxidation benötigten Molanzahl Sauerstoff definiert ist [siehe Reaktionsgleichung (3)]:



Für einen vollständigen Umsatz des Kohlenwasserstoffs zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff gemäß Gleichung (3) wird eine Luftzahl $\lambda < 1$, idealerweise $\lambda = 4/12,5 = 0,32$ benötigt.

Die autotherme Dampfreformierung (engl. "autothermal reforming", abgekürzt "ATR") besteht an sich aus zwei Teilprozessen. Sie kombiniert die Dampfreformierung der Gleichung (1) mit der katalytischen, partielle Oxidation der Gleichung (2), wobei die exotherme, partielle Oxidation die notwendige Reaktionswärme für die endotherme Dampfreformierung liefert. Das Eduktgemisch kann hierbei auf eine Vorwärmtemperatur vorgewärmt werden. Das Produktgemisch befindet sich bei der am Reaktorausgang herrschenden Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht. Die autotherme Reformierung verbindet die Vorteile der katalytischen, partiellen Oxidation (gutes Startverhalten) mit denen der Dampfreformierung (hohe Wasserstoffausbeuten) und findet daher bevorzugt Verwendung zur Wasserstofferzeugung in mobilen Brennstoffzellensystemen mit on-board Reformierung. In der vorliegenden Anmeldung wird die

autotherme Reformierung, obwohl sie wie beschrieben aus zwei Teilprozessen besteht, als eine einheitliche Prozessstufe betrachtet.

In der EP 0 112 613 B1 wird ein Verfahren zur autothermen Reformierung von Kohlenwasserstoffen beschrieben, bei dem die partielle Oxidation in Zone 1, die

5 Dampfreformierung räumlich davon getrennt, in Zone 2 erfolgt. Für die partielle Oxidation werden Pt- und Pd-haltige Katalysatoren, für die Dampfreformierung edelmetallhaltige Katalysatoren verwendet. Eine Kombination der autothermen Reformierung mit einer weiteren nachfolgenden Dampfreformierung wird nicht beschrieben.

10 Die US 4,415,484 offenbart einen Katalysator für die Verwendung in einem autothermen Reformierungsreaktor. Der Katalysator enthält 0,01 bis 6% Rhodium, sowie 10 bis 35% Calciumoxid auf einem Träger aus Aluminiumoxid und Magnesiumoxid. Ein typisches Katalysatorsystem enthält gemäß diesem Dokument auf etwa einem Drittel seiner Länge einen Eisenoxid-Katalysator für die partielle Oxidation und auf zwei
15 Drittel seiner Länge den beschriebenen Rhodium-Katalysator.

EP 1 157 968 A1 beschreibt ein einstufiges, adiabatisch betriebenes Verfahren zur autothermen katalytischen Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen, wobei ein edelmetallhaltiger Katalysator verwendet wird, der auf einem Tragkörper aufgebracht ist. Dieser Katalysator katalysiert sowohl die partielle Oxidation als auch die Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen.

20 In der DE-OS 199 55 892 A1 wird ein Verfahren zur Reformierung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Diesel, vorgeschlagen, das aus einem nicht-katalytischen Schritt und einem katalytischen Schritt besteht, die räumlich und thermisch getrennt voneinander stattfinden. Im ersten Schritt wird dabei der Kohlenwasserstoff durch eine
25 Brennerdüse geschickt und mittels Flamme partiell verbrannt. Das Brenngasmisch wird anschließend im zweiten Schritt katalytisch reformiert.

Die DE-OS 197 27 841 A1 beschreibt ein Verfahren und eine Vorrichtung zur autothermen Reformierung von Kohlenwasserstoffen, bei denen der Brennstoff über eine Zuführungseinrichtung einem zweistufigen Reformierreaktor zugeführt wird. Das

30 entstehende Reformat wird in einem Wärmetauscher im Gegenstrom und in wärmetauschender Weise zu von außen nach innen geführten Ausgangsstoffen der Reformierung geleitet. Der über die Zuführungseinrichtung zugeführte Brennstoff wird mit dem Ausgangsstoff direkt auf die einen Katalysator aufweisende Reaktionszone aufgebracht,

in der die Verbrennung und Reformierung bzw. Katalyse durchgeführt wird. Der Reformierreaktor enthält in einem oberen Bereich einen mit Katalysator beschichteten Wabenkörper und in einem unteren Bereich eine mit Katalysator beschichtete Schüttung. Anstelle der Schüttung kann auch ein Wabenkörper verwendet werden.

5 Die DE-OS 199 47 755 A1 offenbart einen autothermen Reaktor zur Reformierung von Kohlenwasserstoffen, der aus einer endothermen Reaktionszone, einer exothermen Reaktionszone sowie einer nachgeschalteten Abkühlungszone (Quenchzone) besteht, wobei letztere durch einen gasdurchlässigen Hitzeschild abgetrennt ist. Dieser Reaktor ist aufwändig konstruiert, benötigt eine zusätzliche Wasserzudosierung in der
10 Quenchzone und ist damit teuer, sowohl in der Herstellung als auch im Betrieb.

Grundsätzlicher Nachteil der bekannten Verfahren zur autothermen Reformierung von Kohlenwasserstoffen ist die relativ hohe Reaktionstemperatur von 650 bis 1000°C. So hat ein Brenngasmisch, das durch autotherme Reformierung von Benzin hergestellt wurde, eine Temperatur von mindestens 650°C am Gasauslass. Die Konzentration von
15 Kohlenmonoxid im Reformat ist über das thermodynamische Gleichgewicht wiederum an die Auslasstemperatur gekoppelt. Aufgrund der hohen Temperaturen weist das Brenngas einen relativ hohen Gehalt an CO und einen niedrigeren Gehalt an Wasserstoff auf (typische Brenngase enthalten bei 650°C etwa 28 bis 36 Vol.-% Wasserstoff und 10 bis 15 Vol.-% Kohlenmonoxid). Die gesamte Wasserstoffausbeute und, damit
20 verbunden, der Wirkungsgrad der Reformierung ist damit unbefriedigend. Letztlich wird auch der Gesamtwirkungsgrad eines Brennstoffzellensystems (bestehend aus Gaserzeugung und PEM-Stack) damit beeinträchtigt. Höhere Wasserstoffausbeuten sind daher von entscheidender Bedeutung und lassen sich beispielsweise über eine
25 Erniedrigung der Kohlenmonoxidanteile im Brenngas erreichen. Hierzu müssen aber die Prozesstemperaturen für die Reformierung abgesenkt werden.

Ein weiterer Nachteil der bestehenden Verfahren ist die Tatsache, dass infolge der hohen Brenngastemperaturen zusätzlich teure und voluminöse Wärmetauscher benötigt werden, damit das Brenngas auf die für die nachfolgenden Reinigungsprozesse notwendigen Eingangstemperaturen von ca. 450°C abgekühlt wird. Neben den höheren
30 Kosten für die Wärmetauscher und dem höheren Platzbedarf wird durch die zusätzliche Abwärme auch der Gesamtwirkungsgrad des Brenngaserzeugungsverfahrens beeinträchtigt.

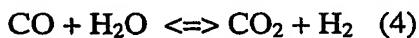
Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein verbessertes Verfahren bzw. eine verbesserte Vorrichtung zur Brenngaserzeugung für Brennstoffzellen bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung des Verfahrens gemäß Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen für Verfahren sowie die Vorrichtung dafür sind in den nachfolgenden Ansprüchen beschrieben.

In vorteilhafter Weise wird erfindungsgemäß eine geringerer Platzbedarf, niedrigere Kosten sowie einen höheren Gesamtwirkungsgrad erreicht. Insbesondere soll in bevorzugter Ausführungsform ein Verfahren zur Reformierung von Kohlenwasserstoffen angegeben werden, das eine Absenkung der Brenngastemperaturen um ca. 200°C, beispielsweise von 650°C auf 450°C, ermöglicht. Das wasserstoffhaltige Brenngas soll direkt, das heißt ohne zusätzliche Abkühlung, in die nachfolgende(n) Reinigungsstufe(n) geleitet werden können, so dass teuere und voluminöse Wärmetauschersysteme entfallen.

Kernstück des neuen Verfahrens zur Brenngaserzeugung ist ein zweistufiger Reformierungsprozess. Dieser Prozess besteht aus der Kombination einer autothermen Reformierung (die selbst aus 2 Stufen, nämlich aus partieller Oxidation und Dampfreformierung zusammengesetzt ist) mit einer nachfolgender endothermen Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen. In der ersten Reaktionsstufe (ATR-Stufe) wird ein wasserstoffhaltiges Gas mit Temperaturen über 650°C erzeugt. Die Zusammensetzung dieses Gasgemisches wird so eingestellt, dass es noch restliche Anteile an nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffen im Bereich von 0,1 - 10 Vol.-% enthält. Durch eine anschließende zweite Stufe, in der diese Rest-Kohlenwasserstoffe in einer endothermen Dampfreformierung umgesetzt werden (Steamreforming, SR-Stufe), wird aufgrund der adiabatischen Prozessführung die Temperatur des Brenngases auf Werte um 450°C abgesenkt.

Die Wasserstoffausbeute wird dadurch auf zweierlei Weise erhöht: Einmal durch den weiteren Umsatz in der Dampfreformierungsreaktion gem. Gl. (1) und zum anderen durch die Tatsache, dass mit sinkender Temperatur das Gleichgewicht der Wassergas-Shift-Reaktion



nach rechts, d.h. auf die Seite der Wasserstoffbildung verlegt wird. Da das gesamte zweistufige Verfahren adiabatisch betrieben wird (d.h. ohne Wärmezufuhr von aussen), kühlte sich das wasserstoffhaltige Brenngas bis auf Temperaturen um 450°C ab und kann direkt, d.h. ohne zusätzliche Wärmetauscher, in die nachfolgenden Reinigungsstufen geleitet werden.

Die für die Dampfreformierung notwendigen Rest-Kohlenwasserstoffanteile von 0,1 bis 10 Vol.% können dem Gasgemisch vor dem Eingang in die zweite Stufe zugesetzt werden, beispielsweise durch Düsen oder Injektoren. Geeignet hierfür sind u.a. konventionelle Einspritzdüsen, wie sie in der Kfz-Motorentechnologie verwendet werden. Die notwendigen Kohlenwasserstoffanteile können aber auch in Form von nicht umgesetzten Resten (Kohlenwasserstoff-„Schlupf“) durch spezielle Parameterwahl bei der autothermen Reformierung sichergestellt werden. Beispielsweise lässt sich der Anteil an Restkohlenwasserstoffen durch eine hohe Raumgeschwindigkeit (typischerweise über 100.000 1/h) steuern; solche hohen Raumgeschwindigkeiten bewirken in der Regel einen unvollständigen Umsatz der Kohlenwasserstoffe.

Weiterhin können die für die nachgeschaltete Dampfreformierung notwendigen Rest-Kohlenwasserstoffe im Brenngas durch Konstruktionsmaßnahmen am Reaktor selbst sichergestellt werden. Dies gelingt beispielsweise durch die Verwendung von monolithischen Katalysatorträgern mit einer Zelldichte unter 93 Zellen/cm² (600 cpsi) oder durch den Einbau von zusätzlichen Strömungskanälen in den Monolithen, welche einen größeren Durchmesser als die restlichen Strömungskanäle besitzen. Als Beispiel kann für die erste Stufe (ATR) ein Monolith mit einer niedrigen Zelldichte von 62 Zellen/cm² (400 cpsi), für die zweite Stufe (SR) ein Monolith mit einer hohen Zelldichte von 186 Zellen/cm² (1200 cpsi) verwendet werden.

Das für die Dampfreformierung notwendige Wasser kann vor der zweiten Stufe separat oder zusammen mit dem Kohlenwasserstoff zugegeben werden. In vielen Fällen ist jedoch, abhängig von der Reaktionsführung, die externe Zugabe von Wasser nicht notwendig, da in der ersten Stufe im ATR-Prozess ein entsprechender Überschuss an Wasser zugegeben werden kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die erfindungsgemäße Reaktorvorrichtung aus zwei Stufen (ATR-Stufe und SR-Stufe), die zwei monolithische Träger aus Metall oder Keramik enthalten und direkt hintereinander angeordnet sind. Diese Tragkörper können mit unterschiedlichen Katalysatoren beschichtet sein (siehe Figur 1).

Es ist aber auch möglich, einen einzigen monolithischen Tragkörper zu verwenden, der zwei Segmente besitzt, die mit unterschiedlichen Katalysatoren beschichtet sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform (siehe Figur 2) sind die beiden Reaktoren seriell hintereinander angeordnet, wobei in einem Zwischenraum eine

Vorrichtung zum Zudosieren von Kohlenwasserstoff und/oder Wasser angebracht ist. Die Zudosierung kann beispielweise durch Düsen oder Injektoren erfolgen.

Figur 3 zeigt das erfindungsgemäße Gaserzeugungssystem bestehend aus dem zweistufigem katalytischen Reformierungsreaktor und einer nachfolgender Gasreinigungsstufe, die auf einer oder mehreren Wassergas-Shift-Stufen (z.B. Hochtemperatur-WGS, Niedertemperatur-WGS oder Kombinationen davon) oder auf einer Gastrennmembran (z.B. Membranen aufgebaut aus Palladiumlegierungen) basieren kann. Im Falle einer nachfolgenden Reinigung des Brenngases mittels Gastrennmembran ist eine weitere Verfahrensstufe zur Entfernung von Kohlenmonoxid bis auf Gehalte unter 100 ppm CO in der Regel nicht mehr notwendig. Wenn das Brenngas in einer nachfolgenden Wassergas-Shift-Stufe (WGS) gereinigt wird, kann eine weitere Abreicherung von Kohlenmonoxid auf Werte unter 100 ppm CO zum Beispiel mit Hilfe eines PrOx-Reaktors (PrOx = preferential oxydation) erfolgen.

Zur schnellen Inbetriebnahme des gesamten Gaserzeugungssystems kann das Eduktgemisch auch kurzzeitig elektrisch vorgeheizt werden. Die geringe thermische Masse der Katalysatoren führt vorteilhafterweise dazu, daß schon nach wenigen Sekunden die Brenngasproduktion einsetzt.

Für das erfindungsgemäße zweistufige Reformierungsverfahren werden vorzugsweise edelmetallhaltige Katalysatorsysteme benötigt. Der Katalysator für die autotherme Reformierung (ATR-Stufe) enthält beispielsweise auf einem Tragkörper eine edelmetallhaltige Katalysatormasse, die in Form einer Beschichtung auf den geometrischen Oberflächen des Tragkörpers aufgebracht ist. Dabei kommen als aktive Phasen vorzugsweise Platin und/oder Rhodium zum Einsatz; auch Pd-haltige Katalysatoren sind möglich. Beispiele sind Katalysatoren mit 0,1 bis 5 Gew.-% Platin auf Aluminiumoxid und/oder 0,1 bis 5 Gew.-% Rhodium auf Aluminiumoxid. Bevorzugte Tragkörper sind monolithische Wabenkörper aus Keramik oder Metall, offenzellige keramische oder metallische Schaumkörper, Metallbleche oder unregelmäßig geformte Bauteile. Die Gesamtdicke der katalytischen Beschichtung liegt in der Regel zwischen 20 und 200 μm . Im Falle einer mehrlagigen Beschichtung kann die Katalysatormasse neben einer unteren Katalysatorschicht, eine zweite, obere Katalysatorschicht aufweisen, wobei beide Schichten unterschiedliche Platingruppenmetalle enthalten können.

Für die Dampfreformierung der Rest-Kohlenwasserstoffe in der zweiten Stufe des Reaktors (SR-Stufe) werden ebenfalls edelmetallhaltige Katalysatoren eingesetzt. Hier bieten sich beispielsweise Katalysatoren an, die mindestens eines der Edelmetalle aus

der Gruppe Au, Pt, Rh enthalten. Bevorzugt wird ein Katalysator bestehend aus 0,1 bis 5 Gew.-% Rh auf Aluminiumoxid, ggf. mit Zusätzen von Gold und/oder Platin verwendet. Grundsätzlich können auch hier mehrlagige Katalysatorbeschichtungen, beispielsweise aus Au und Rh; aus Au, Pt und Rh oder aus Au und Pt eingesetzt werden.

In der Regel werden die Edelmetalle in der Form von sogenannten geträgerten Katalysatoren oder Trägerkatalysatoren verwendet, bei denen das Edelmetall in hoher Verteilung (d.h. Dispersion) auf ein oxidisches Trägermaterial aufgebracht ist. Als oxidisches Trägermaterial für die Platingruppenmetalle kommen Oxide aus der Gruppe 10 Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid oder Mischoxide hiervon und Zeolithe in Frage. Bevorzugt werden Materialien mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als 10 m²/g eingesetzt, um eine möglichst hochdisperse Verteilung der katalytisch aktiven Komponenten auf dieser großen Oberfläche zu ermöglichen. Die Techniken zur Herstellung eines solchen Trägerkatalysators und zur Beschichtung eines inerten Trägerkörpers damit sind dem Fachmann bekannt.

Zur thermischen Stabilisierung der Katalysatormasse kann sie zusätzlich wenigstens ein Oxid ausgewählt aus der Gruppe Boroxid, Wismutoxid, Galliumoxid, Oxide der Alkalimetalle, Oxide der Erdalkalimetalle, Oxide der Nebengruppenelemente und Oxide der Seltenerdmetalle in einer Konzentration von bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf 20 das Gesamtgewicht der Katalysatormasse, enthalten. Die Katalysatorschichten können zusätzlich noch Ceroxid zur Verminderung von Rußablagerungen und zur Erhöhung der Schwefelresistenz enthalten.

Das erfindungsgemäße Gaserzeugungssystem kann mit aliphatischen (Methan, Propan, Butan etc.), mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol, Xylol etc.), mit Kohlenwasserstoffgemischen (z.B. Erdgas, Benzin, Heizöl oder Dieselöl) oder 25 Alkoholen (z.B. Ethanol) durchgeführt werden. Je nach verwendetem Kohlenwasserstoff kann mit Dampf/Kohlenstoff-Verhältnissen S/C zwischen 0,7 und 5 gearbeitet werden. Die Luftzahl λ des Eduktgemisches und seine Vorwärmtemperatur werden dabei so gewählt, daß sich am Ausgang der ersten ATR-Stufe eine Temperatur 30 zwischen 600 und 800°C, bevorzugt 650°C, einstellt.

Das vorgeschlagene Gaserzeugungssystem bzw. die Vorrichtung kann zur Gewinnung von Wasserstoff bzw. wasserstoffhaltigen Gemischen für mobile und stationäre Brennstoffzellen eingesetzt werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen das Wesen der Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1:

Es wird eine Mischung aus Isooctan und Toluol (jeweils 50 Gew.-%) nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in einem zweistufigen Reaktor (bestehend aus einer ATR-Stufe und einer SR-Stufe, Aufbau gemäß Figur 1) reformiert. Die Reaktoreingangstemperatur an der ATR-Stufe beträgt 400°C, die Luftstöchiometrie (λ -Wert) ist 0,3 und der S/C-Wert liegt bei 3. Die Raumgeschwindigkeit (space velocity, "SV") der Reaktion wird auf $SV = 150.000 \text{ 1/h}$ eingestellt, so dass ein unvollständiger Umsatz der Kohlenwasserstoffe erfolgt. Im stationären Betrieb enthält das Reformat nach Passieren der ersten Stufe einen Anteil von ca. 5 Vol. % an Restkohlenwasserstoffen; die Temperatur des Reformatgemisches am Auslass der ATR-Stufe liegt bei 650°C. Als Katalysator für die ATR-Stufe wird ein Monolith mit einer Zelldichte von 62 Zellen/cm² (400 cpsi) und einem Volumen von 35 cm³ verwendet. Die katalytische Beschichtung besteht aus einem Rhodium/Aluminiumoxid-Trägerkatalysator und ist in einer Konzentration von 150 Gramm pro Liter auf den Wabenkörper aufgebracht. Die Beschichtungskonzentration des Rhodiums beträgt 1g/l (= 0,67 Gew.-% Rh).

Das Reformat wird bei 650°C in die zweite Stufe (SR-Stufe) eingeleitet. Als Katalysator für die SR-Stufe wird ein Monolith mit 186 Zellen/cm² (1200 cpsi) und einem Volumen von 140 cm³ verwendet, der mit einem Rhodium/Aluminiumoxid-Trägerkatalysator beschichtet ist. Die Beschichtungskonzentration des Katalysators beträgt 150 g/l, die Beschichtungskonzentration des Rhodiums beträgt 3 g/l (= 2 Gew.-% Rh). Die Temperatur am Auslass der zweiten Stufe liegt bei 450°C.

Die Wasserstoffkonzentration des Reformats beträgt 40 Vol.-%, die CO-Konzentration liegt bei 8 Vol.-%. Das so erzeugte Reformat weist somit eine hohe Wasserstoffkonzentration auf und wird direkt in einen WGS - Reaktor geleitet. In dieser Hochtemperatur-Shift-Stufe wird der CO-Gehalt des Brenngases weiter abgereichert.

Beispiel 2:

Es wird eine Mischung aus Isooctan und Toluol (jeweils 50 Gew.-%) nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in einem zweistufigen Reaktor (bestehend aus einer ATR-Stufe und einer separaten SR-Stufe gemäß Figur 2) reformiert. Die Reaktoreingangstemperatur an der ATR-Stufe beträgt 400°C, die Luftstöchiometrie (λ -Wert) ist

0,3 und der S/C-Wert liegt bei 3. Die Raumgeschwindigkeit (SV) der Reaktion wird auf SV = 50.000 1/h eingestellt. Mit Hilfe eines Injektordüse, die zwischen den beiden Reaktoren angebracht ist, wird ein Gemisch von Isooctan/Toluol (1:1) zudosiert. Die Dosiermenge wird so eingestellt, dass ein Kohlenwasserstoffgehalt von 3 Vol.-% im 5 Reformgas vor Eingang in die (zweite) SR-Stufe erzielt wird.

Als Katalysator für die ATR-Stufe verwendet man wiederum einen Monolithen mit einer Zelldichte von 62 Zellen/cm² (400 cpsi) und einem Volumen von 70 cm³. Er ist mit einem Trägerkatalysator enthaltend 0,67 Gew.-% Rhodium auf Aluminiumoxid beschichtet. Die Temperatur des Gasgemisches am Auslass der ATR-Stufe beträgt 10 630°C. Als Katalysator für die SR-Stufe wird ein Monolith mit 1200 cpsi und einem Volumen von 140 cm³ verwendet, der mit einem Trägerkatalysator enthaltend 2 Gew.-% Rhodium auf Aluminiumoxid beschichtet ist. Die Beschichtungskonzentration des Katalysators beträgt 150 g/l, die des Rhodiums 3 g/l. Die Temperatur am Auslass der SR-Stufe liegt bei 440°C und die Wasserstoffkonzentration des Reforms beträgt 40,5 15 Vol.-%, die CO-Konzentration liegt bei 7,5 Vol.-%. Das so erzeugte Reformat weist eine hohe Wasserstoffkonzentration auf und wird direkt in einen Membranreaktor (Basis Pd-Gastrennmembran) geleitet. In diesem Reaktor wird der CO-Gehalt des Brenngases so weit abgereichert, dass es direkt in eine PEM-Brennstoffzelle geleitet werden kann.

20 **Vergleichsbeispiel VB1 :**

Das einstufige Standardverfahren zur autothermen Reformierung wird herangezogen, um die Verbesserungen des erfundungsgemäßen zweistufigen Verfahrens zu verdeutlichen.

Es wird eine Mischung aus Isooctan und Toluol (jeweils 50 Gew.-%) nach dem 25 Standard-Verfahren (beschrieben in EP 1 157 968 A1, Beispiel 1) in einem einstufigen Reaktor reformiert. Die Reaktoreingangstemperatur an der ATR-Stufe beträgt 500°C, die Luftstöchiometrie (Lambda-Wert) ist 0,3 und der S/C-Wert liegt bei 1,5. Die Raumgeschwindigkeit (SV) der Reaktion wird auf SV = 30.000 1/h eingestellt. Als Katalysator für die ATR-Stufe wird ein Monolith mit einer Zelldichte von 62 Zel- 30 len/cm² (400 cpsi) und einem Volumen von 35 cm³ verwendet. Die katalytische Beschichtung besteht aus einem Rhodium/Aluminiumoxid-Trägerkatalysator und ist in einer Konzentration von 150 Gramm pro Liter auf den Wabenkörper aufgebracht. Die Beschichtungskonzentration des Rhodiums beträgt 1g/l (= 0,67 Gew.-% Rh). Die Temperatur des den Katalysator verlassenden Reformatgemisches beträgt 680°C. Das

Reformat enthält (neben Stickstoff und Kohlendioxid) 36 Vol.-% Wasserstoff und 12 Vol.-% Kohlenmonoxid. Das erzeugte Reformat weist also eine niedrigere Wasserstoffkonzentration auf und muß darüber hinaus vor der Einleitung in die WGS-Stufe mit einem Wärmetauscher auf 450°C abgekühlt werden. Erst dann kann es in die Hochtemperatur-Shift-Stufe des Gaserzeugungssystems eingeleitet werden. Man erkennt die Überlegenheit des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von wasserstoffhaltigen Brenngasen für Brennstoffzellen durch katalytischen Reformierung von Kohlenwasserstoffen und anschließende Gasreinigung,
5 dadurch gekennzeichnet,
daß die katalytische Reformierung zwei aufeinanderfolgenden Stufen aufweist, wobei die erste Stufe eine autotherme Reformierung und die zweite Stufe eine nachgeschaltete Dampfreformierung bei Temperaturen unterhalb von 650°C aufweist.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1
dadurch gekennzeichnet,
daß die katalytische Reformierung adiabatisch geführt wird und das Reformatgemisch am Auslass der ersten Stufe der autothermen Reformierung eine Temperatur von 650 bis 850°C aufweist.
- 15 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Reformatgemisch am Auslass der zweiten Stufe der Dampfreformierung eine Temperatur von 400 bis 650°C aufweist.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3,
20 dadurch gekennzeichnet,
daß das Reformatgemisch am Auslass der autothermen Reformierung einen Rest-Kohlenwasserstoffgehalt von 0,5 bis 10 Vol.-% aufweist.
- 25 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß für beide Stufen Katalysatoren verwendet werden, die aus Tragkörpern bestehen, auf die edelmetallhaltige Trägerkatalysatoren aufgebracht sind.
6. Verfahren nach Anspruch 5
30 dadurch gekennzeichnet,
daß als Katalysatoren für die autotherme Reformierung vorzugsweise eines oder mehrere Edelmetalle aus der Gruppe Rhodium, Platin, Palladium fixiert auf oxidi schen Trägermaterialien, sowie als Katalysatoren für die Dampfreformierung vor

zugsweise eines oder mehrere Edelmetalle aus der Gruppe Gold, Rhodium, Platin fixiert auf oxidischen Trägermaterialien, verwendet werden.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6
dadurch gekennzeichnet,
5 daß das Brenngas nach der zweistufigen Reformierung ohne Zwischenschaltung eines oder mehrerer Wärmetauscher direkt auf eine Gasreinigungsstufe geleitet wird.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
10 daß die Gasreinigungsstufe eine oder mehrere Wassergas-Shift-Stufen oder eine oder mehrere Gastrennmembranen aufweist.
9. Vorrichtung zur Erzeugung von wasserstoffhaltigen Brenngasen für Brennstoffzellen durch katalytischen Reformierung von Kohlenwasserstoffen und anschließende Gasreinigung,
15 dadurch gekennzeichnet,
daß sie zur katalytischen Reformierung zwei aufeinanderfolgende Reaktorstufen aufweist, wobei die erste Reaktorstufe mindestens einen Katalysator zur autothermen Reformierung und die zweite Reaktorstufe mindestens einen Katalysator zur Dampfreformierung aufweist und zwischen der zweiten Reaktorstufe und der
20 Gasreinigungsstufe keine weiteren Wärmetauscher angebracht sind.
10. Verwendung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 8 zur Erzeugung von wasserstoffhaltigen Brenngasen für mobile und stationäre Brennstoffzellen.
11. Verwendung der Vorrichtung nach Anspruch 9 zur Erzeugung von wasserstoffhaltigen Brenngasen für mobile und stationäre Brennstoffzellen.

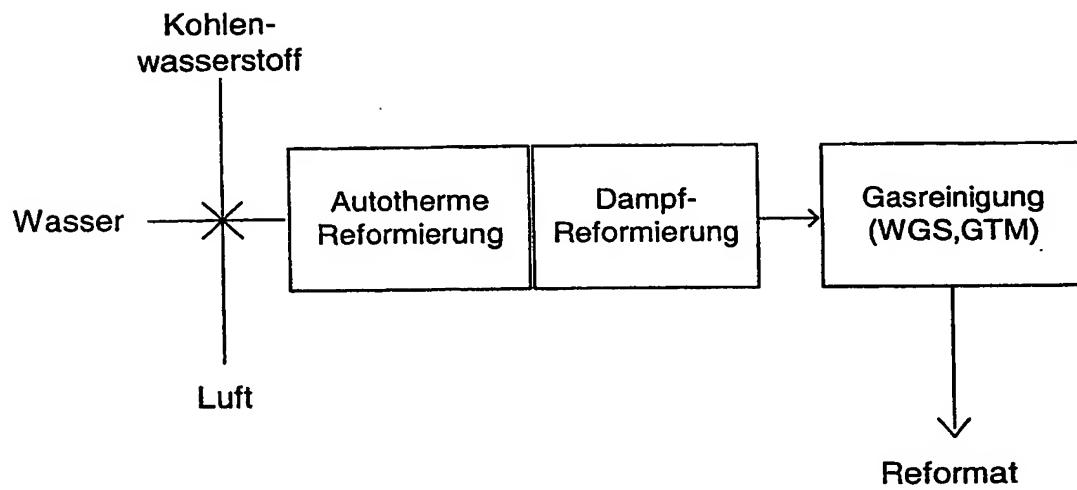
Zusammenfassung

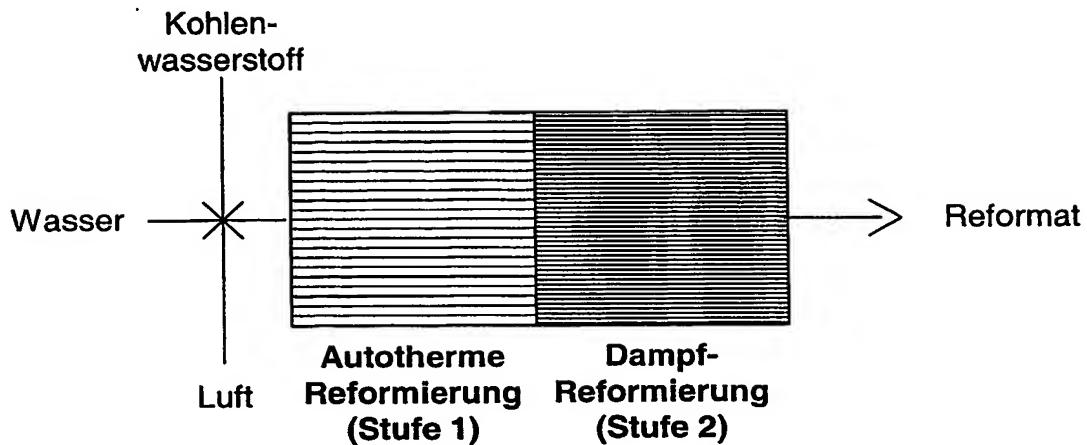
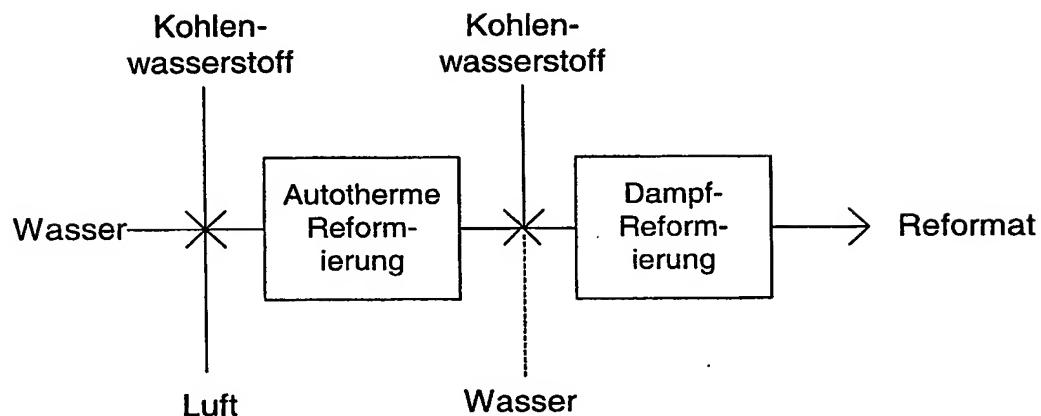
Die Erfindung betrifft ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Erzeugung von wasserstoffhaltigen Brenngasen für Brennstoffzellen durch katalytische Reformierung von Kohlenwasserstoffen und eine anschließende Gasreinigung. Das Verfahren ist 5 dadurch gekennzeichnet, dass die katalytische Reformierung aus zwei aufeinanderfolgenden Stufen besteht, wobei die erste Stufe eine autotherme Reformierung und die zweite Stufe eine Niedertemperatur-Dampfreformierung bei Temperaturen unterhalb von 650°C beinhaltet.

10 In der ersten Stufe (autotherme Reformierung, ATR-Stufe) wird ein Eduktgemisch aus Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und Wasser oder Wasserdampf mit einem Katalysator in einer autothermen Reformierung unvollständig zu einem wasserstoffreichen Gasgemisch umgesetzt. Das Gemisch, das noch Restanteile an Kohlenwasserstoffen enthält, wird dann in einer nachfolgenden Dampfreformierung (zweite Stufe, SR-Stufe) 15 zu einem wasserstoffreichen Brenngas umgesetzt. Man erhält ein Brenngas, das eine Temperatur am Reaktorauslass von 400 bis 650°C aufweist und einen sehr hohen Anteil an Wasserstoff besitzt. Aufgrund der niedrigen Auslasstemperaturen kann das Brenngas ohne Verwendung von zusätzlichen Wärmetauschern direkt auf eine Gasreinigungsstufe geleitet werden.

Neben der Verbesserung des Reformerwirkungsgrades wird durch die Erfindung ein 20 kompakteres und kostengünstigeres Reformerdesign möglich. Verfahren und Vorrichtung finden Verwendung zur Erzeugung von Wasserstoff bzw. wasserstoffhaltigen Brenngasen für Brennstoffzellen, insbesondere für die mobile und die stationäre Anwendung.

Figur für die Zusammenfassung

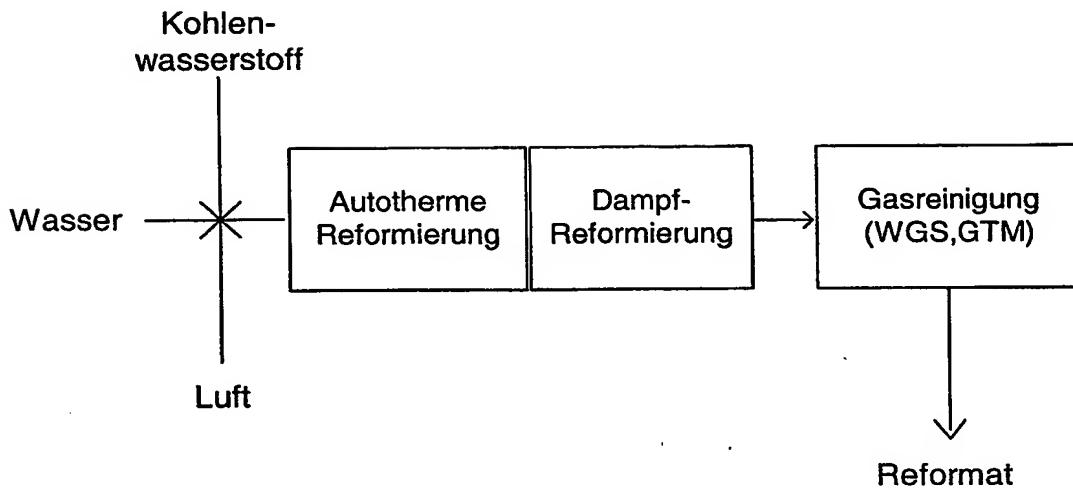


Figur 1:**Figur 2:**

Figur 1: Prinzipieller Aufbau der Vorrichtung zur zweistufigen katalytischen Reformierung von Kohlenwasserstoffen

5

Figur 2: Prinzipieller Aufbau der Vorrichtung zur zweistufigen katalytischen Reformierung mit separater Zugabe von Stufe Kohlenwasserstoffen bzw. Wasser vor der zweiten Stufe

Figur 3:

Figur 3: Prinzipieller Aufbau des erfindungsgemäßen Gaserzeugungssystems bestehend aus zweistufiger katalytischer Reformierung und nachfolgender Gasreinigungsstufe (WGS-Stufe oder Gastrennmembran (GTM))